

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-173232

(43)公開日 平成7年(1995)7月11日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 F 297/04

識別記号 MRE

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数24 OL (全34頁)

(21)出願番号 特願平6-237785

(22)出願日 平成6年(1994)9月30日

(31)優先権主張番号 130039

(32)優先日 1993年9月30日

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 248116

(32)優先日 1994年5月24日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000411

フイリップス ピトローリアム カンパニー

アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル(番地なし)

(72)発明者 ウィリアム ジェイ. トレブカ

アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル, ルーラル ルート 1, ポックス 362 - ピー1

(74)代理人 弁理士 浅村皓(外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】モノビニルアレーン/共役ジエンコポリマーの製造方法

(57)【要約】

エンを含有する最初の装入物に先行させる。

【目的】樹脂状、多モードモノビニルアレーン-共役ジエンプロックコポリマーの製造方法およびこの方法によって製造されたポリマーを提供する。

【構成】(a)モノビニルアレーンモノマーおよび開始剤:

(b)開始剤およびモノビニルアレーンモノマー:

(c) (i)開始剤およびモノビニルアレーンモノマー、(ii)モノビニルアレーンモノマーおよび共役ジエンモノマーの混合物、(iii)共役ジエンモノマー、(iv)モノビニルアレーンモノマー

から成る群から選ばれ、任意の順で行うことができる連続する少なくとも2種の装入物

(d)カップリング剤

を重合条件下で逐次接触させることから成る方法である。好ましい態様においては少なくとも3回の開始剤を用意する。他の好ましい態様においては、少なくとも3回のモノビニルアレーン装入を共役ジエンを含有する最初の装入物に先行させる。他の好ましい態様においては、少なくとも4回のモノビニルアレーン装入を共役ジ

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) モノビニルアレーンモノマーおよび開始剤；

(b) モノビニルアレーンモノマーおよび開始剤；

(c) (i) モノビニルアレーンモノマーおよび開始剤；

(ii) モノビニルアレーンモノマーおよび共役ジエンモノマーの混合物；

(iii) 共役ジエンモノマー；または

(iv) モノビニルアレーンモノマー

の装入物の中、任意の順で行うことができる連続する少なくとも2種の装入物；

(d) カップリング剤

を重合条件下で逐次接触させることを特徴とするモノビニルアレーン／共役ジエンブロックコポリマーの製造方法。

【請求項2】 (c) における装入物の順序が、(ii)、(iv) である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記の開始剤が、少なくとも3回の開始剤装入によって供給される請求項1に記載の方法。

【請求項4】 (c) における装入物の順序が(ii)、(i)、(ii) である請求項3に記載の方法。

【請求項5】 少なくとも3回のモノビニルアレーンの装入を、共役ジエンモノマーを含有する最初の装入物に先行させる請求項1に記載の方法。

【請求項6】 (c) における装入物の順序が、(i)、(iii) である請求項5に記載の方法。

【請求項7】 (c) における装入物の順序が、(i)、(ii) である請求項5に記載の方法。

【請求項8】 (c) における装入物の順序が、(i)、(ii)、(ii) である請求項5に記載の方法。

【請求項9】 第三のモノビニルアレーンモノマー装入物が、最終ブロックコポリマーの全重量に基づいて約5～約30重量%の範囲内でモノビニルアレーンモノマーを含有する請求項5～8の任意の1項に記載の方法。

【請求項10】 少なくとも4回のモノビニルアレーンモノマーの装入を、共役ジエンモノマーを含有する最初の装入物に先行させる請求項5に記載の方法。

【請求項11】 (c) における装入の順序が、(i)、(iv)、(iii) である請求項10に記載の方法。

【請求項12】 第三および第四モノビニルアレーン装入物の各々が、最終ブロックコポリマーの全重量に基づいて約5～約20重量%の範囲内でモノビニルアレーンモノマーを含有する請求項10または11に記載の方法。

【請求項13】 最初のモノビニルアレーン装入物が、最終ブロックコポリマーの全重量に基づいて約30～約50重量%の範囲内の量でモノビニルアレーンモノマーを含有する請求項1～12の任意の1項に記載の方法。

【請求項14】 第二のモノビニルアレーンモノマー装入物が、最終ブロックコポリマーの全重量に基づいて約15～約30重量%の範囲内の量でモノビニルアレーンモノマーを含有する請求項1～13の任意の1項に記載の方法。

【請求項15】 前記のモノマーを、約55～約95重量%のモノビニルアレーンモノマーおよび約5～約45重量%の共役ジエンモノマーの範囲内の量で添加する請求項1～14の任意の1項に記載の方法。

【請求項16】 前記のモノマーを、約60～約95重量%のモノビニルアレーンモノマーおよび約5～約40重量%の共役ジエンモノマーの範囲内の量で添加する請求項15に記載の方法。

【請求項17】 前記のモノマーを、約80～約95重量%のモノビニルアレーンモノマーおよび約5～約20重量%の共役ジエンモノマーの範囲内の量で添加する請求項16に記載の方法。

【請求項18】 前記の各モノビニルアレーンモノマーが8～12個の炭素原子を含有し、そして前記の各共役ジエンが4～6個の炭素原子を含有する請求項1～17の任意の1項に記載の方法。

【請求項19】 前記の共役ジエンモノマーが1、3-ブタジエンであり、そして前記のモノビニルアレーンモノマーがステレンである請求項18に記載の方法。

【請求項20】 コポリマーの全重量に基づいて約55～約95重量%の重合モノビニルアレーンおよび該コポリマーの全重量に基づいて約5～約45重量%の重合共役ジエンを含有し；該コポリマーが、

$S_1 - S_2 - B_1 / S_3 - S_4 - L_{i1}$

$S_2 - B_1 / S_3 - S_4 - L_{i2}$

(式中、S=モノビニルアレーンブロック

B=共役ジエンブロック

B/S=テーパーブロック

$L_{i1}$ =リビングポリマー部位またはカップリング部位)のカップリングによって生成したポリマー鎖を有することを特徴とするモノビニルアレーン／共役ジエンブロックコポリマー。

【請求項21】 コポリマーの全重量に基づいて約55～約95重量%の重合モノビニルアレーンおよび該コポリマーの全重量に基づいて約5～約45重量%の重合共役ジエンを含有し；該コポリマーが、

$S_1 - S_2 - B_1 / S_3 - S_4 - B_2 / S_5 - L_{i1}$

$S_2 - B_1 / S_3 - S_4 - B_2 / S_5 - L_{i2}$

$B_1 / S_3 - S_4 - B_2 / S_5 - L_{i3}$

(式中、S=モノビニルアレーンブロック

B=共役ジエンブロック

B/S=テーパーブロック

$L_{i1}$ =リビングポリマー部位またはカップリング部位である)

のカップリングから生成したポリマー鎖を有することを

特徴とするモノビニルアレーン／共役ジエンブロックコポリマー。

【請求項22】コポリマーの全重量に基づいて約55～約95重量%の重合モノビニルアレーンおよび該コポリマーの全重量に基づいて約5～約45重量%の重合共役ジエンを含有し；該コポリマーが、

S1-S2-S3-B1/S4-Li1

S2-S3-B1/S4-Li2

S3-B1/S4-Li3

(式中、S=モノビニルアレーンブロック

B=共役ジエンブロック

B/S=テーパーブロック

Li=リビングポリマー部位またはカップリング部位である)

のカップリングによって生成したポリマー鎖を有することを特徴とするモノビニルアレーン／共役ジエンブロックコポリマー。

【請求項23】コポリマーの全重量に基づいて約55～約95重量%の重合モノビニルアレーンおよび該コポリマーの全重量に基づいて約5～約45重量%の重合共役ジエンを含有し；該コポリマーが、

S1-S2-S3-B1/S4-B2/S5-Li1

S2-S3-B1/S4-B2/S5-Li2

S3-B1/S4-B2/S5-Li3

(式中、S=モノビニルアレーンブロック

B=共役ジエンブロック

B/S=テーパーブロック

Li=リビングポリマー部位またはカップリング部位である)

のカップリングによって生成したポリマー鎖を有することを特徴とするモノビニルアレーン／共役ジエンブロックコポリマー。

【請求項24】コポリマーの全重量に基づいて約55～約95重量%の重合モノビニルアレーンおよび該コポリマーの全重量に基づいて約5～約45重量%の重合共役ジエンを含有し；該コポリマーが、

S1-S2-S3-S4-B1-Li1

S2-S3-S4-B1-Li2

S3-S4-B1-Li3

(式中、S=モノビニルアレーンブロック

B=共役ジエンブロック

B/S=テーパーブロック

Li=リビングポリマー部位またはカップリング部位である)

のカップリングによって生成したポリマー鎖を有することを特徴とするモノビニルアレーン／共役ブロックコポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、モノビニルアレーンと

共役ジエンとのブロックコポリマーおよびこれらのブロックコポリマーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリマー分野、特に、包装および関連産業において、良好な耐衝撃性および延性を有する無臭、無色、透明物品に形成できる熱可塑性ポリマーに対する要求が生じてきている。単一成分としても有用であり、同時に特性の改良された物品を製造するために一般に使用されている他のポリマーとのブレンド用として有用であるポリマーに対する要望が存在する。これらの要望を満足させるポリマーは、慣用の押出、射出および吹込成形装置での使用に適したものであり、また、容器、チューブ、フィルム、繊維などにプラスチックを成形する他の方法における使用に適していなければならない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】多種類のモノマー添加順序および種々のカップリング剤によって製造された多種類のブロック構造を有する実質的に透明なブロックコポリマー製造に多くの努力が注がれている。多数のモノビニルアレーン／共役ジエンコポリマーとポリスチレンポリマーとの混合によって望ましい性質および経済的利益を得ることができる。しかし、モノビニルアレーン共役ジエンコポリマーとポリスチレンポリマーとのブレンドは、しばしば、未反応スチレンモノマーを含有する、従って、望ましくない未反応スチレンモノマーを含有せず、同時に、物理的並びに機械的特性を維持している高スチレン含量の熱可塑性ポリマーに対する要望が存在する。

【0004】各種のコポリマーおよびポリスチレンとコポリマーとのブレンドから形成された物品中における未反応スチレンモノマーによって生ずる臭気は、良好な衝撃強さおよび延性も有する無臭、無色物質が望まれる用途における積年の問題である。特定の例には、水および食品容器用の材料が含まれる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によって、受入れられる衝撃強さおよび延性を含む特性の有利なバランスを有する透明物品を製造できるモノビニルアレーン炭化水素と共役ジエンとの新規の樹脂状ブロックコポリマーが提供される。

【0006】本発明によって、モノビニルアレーン／共役ジエンコポリマーとスチレンのポリマーとのブレンド用の代替としての使用に適したモノビニルアレーン炭化水素と共役ジエンとの新規の樹脂状ブロックコポリマーも提供される。本発明では、未反応スチレンモノマーの不存在が要求される用途に使用することができ、かつ、良好な衝撃強さおよび（または）延性並びに他の物理的性質の良好なバランスを有する物品が製造できるモノビニルアレーン炭化水素と共役ジエンとの高スチレン含量樹脂状ブロックコポリマーも提供される。

【0007】本発明は、また、ポリマーブレンドの代りとして適しているコポリマーを含めた樹脂状ブロックモノビニルアレーンー共役ジエンコポリマーの製造方法にも関する。

【0008】発明者等は、

- (a) モノビニルアレーンモノマーおよび開始剤；
- (b) 開始剤およびモノビニルアレーンモノマー；
- (c) (i) 開始剤およびモノビニルアレーンモノマー；
- (ii) モノビニルアレーンモノマーと共役ジエンモノマーとの混合物；
- (iii) 共役ジエンモノマー；および
- (iv) モノビニルアレーンモノマー

から成る群から選ばれ、任意の順で行うことができる連続する少なくとも2種の装入物；

(d) カップリング剤

を重合条件下で逐次接触させることを特徴とする樹脂状、ブロックモノビニルアレーンー共役ジエンコポリマーの製造方法を見出した。好ましい態様においては、少なくとも3回の開始剤装入が行なわれる。他の態様においては、少なくとも3回のモノビニルアレーンの装入を共役ジエンを含有する最初の装入物に先行させる。さらに他の好ましい態様においては、少なくとも4回のモノビニルアレーンの装入を共役ジエンを含有する最初の装入物に先行させる。

【0009】本発明のポリマーは、衝撃強さおよび（または）延性のような特性の良好なバランスを有する物品が製造できる透明、無臭の樹脂である。高スチレン含量を有する発明ポリマーは、他のモノビニルアレーンー共役ジエンコポリマーとポリスチレンとのブレンドの代替として使用することができ、かつ、未反応スチレンモノマーの最小量しか含まない利点を有する。

【0010】発明者等は、他のモノビニルアレーンー共役ジエンコポリマーの代替としてそのままで使用でき、低い未反応スチレンモノマー含量を有し、かつ、有利な耐衝撃性および（または）延性を有する高スチレン含量物品に形成できる樹脂が製造できる新規のモノビニルアレーンー共役ジエンブロックコポリマーを見出した。

【0011】本発明のポリマーは、少なくとも1種の共役ジエンと少なくとも1種のモノビニルアレーンとの樹脂状、非ゴム状ブロックコポリマーとして、かつ、カップリング剤の選択ができる場合には、最終生成物の少なくとも一部分が分枝状、結合された特性を有するように製造できることを特徴とする。

【0012】本発明によって製造されたポリマーは、使用する全モノマーの重量に基づいて約55～約95、好ましくは約60～約95、さらに好ましくは約65～約95重量%の共重合モノビニルアレーンモノマーを含有する。これに相応して、発明コポリマーは、コポリマー中におけるモノマーの全重量に基づいて、約20～約5、さらに好ましくは約20～約10重量%の共重合共役ジエンモノマーを含有する。

5、好ましくは約40～約5、さらに好ましくは約35～約5重量%の共重合共役ジエンモノマーを含有する。

【0013】発明コポリマーが他のモノビニルアレーンー共役ジエンコポリマーとポリスチレンとのブレンドの代替として使用される場合に現在好ましいのは、本発明のポリマーが使用される全モノマーの重量に基づいて約80～約95、さらに好ましくは80～90重量%の共重合モノビニルアレーンモノマーを含有する。これに相応して、発明コポリマーは、コポリマー中におけるモノマーの全重量に基づいて、約20～約5、さらに好ましくは約20～約10重量%の共重合共役ジエンモノマーを含有する。

【0014】一般に、最初のモノビニルアレーンモノマー装入物は、最終ブロックコポリマーの全重量に基づいて約30～約50重量%の範囲内の量でモノビニルアレーンモノマーを含有する。

【0015】一般に、第2回のモノビニルアレーンモノマー装入物は、最終ブロックコポリマーの全重量に基づいて、約15～約30重量%の範囲内の量でモノビニルアレーンモノマーを含有する。

【0016】使用する場合の第3回のモノビニルアレーンモノマー装入物は、最終ブロックコポリマーの全重量に基づいて、約5～約30重量%の範囲内の量でモノビニルアレーンモノマーを含有する。

【0017】ある状況下では、第4回のモノビニルアレーンモノマー装入物を用意することが望ましい。第4回のモノビニルアレーンモノマー装入物を使用する場合には、第3および第4回装入物の各々は、最終ブロックコポリマーの全重量に基づいて、約5～約20重量%の範囲内の量でモノビニルアレーンモノマーを含有する。

【0018】さらに特別には、本発明の要約を参照すると、次の順序を含むまたは本質的に成る次の態様が提供される。一態様においては、(c)における装入物の順序は、(i)、(ii)である。第二態様においては、(c)における装入物の順序は、(ii)、(iv)である。第三態様においては、(c)における装入物の順序は、(i)、(iv)、(iii)である。第四態様においては(c)における装入物の順序は、(i)、(ii)、(ii)である。第五態様においては、(e)における装入物の順序は、(ii)、(i)、(ii)である。第六態様においては、装入物の順序は、(i)、(iii)である。

#### 【0019】成分

本発明の方法は、開始剤として式RM（式中、Rは4～8個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリールカルバニオンであり、そしてMはアルキル金属カチオンである）の任意の有機モノアルカリ金属化合物を使用して行うことができる。有機アルカリ金属化合物の混合物も使用できる。現在好ましい開始剤は、アルキルモノリチウム化合物、特に、n-ブチルリチウム

またはsec-ブチルリチウムである。

【0020】使用できる共役ジエンモノマーは4~6個の炭素原子を含有し、そして、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンおよび1,3-ペンタジエン並びにこれらの混合物が含まれる。装入物の同じ順序における共役ジエンを含有する各装入物は同じ共役ジエンモノマーまたは共役ジエンモノマー混合物であるが必ずしも同じでなくてもよい。現在好ましい共役ジエンモノマーは、1,3-ブタジエンである。

【0021】使用できるモノビニルアレーンモノマーは、8~12個の炭素原子を含有し、そしてスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-メチルスチレン、3-メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-エチルスチレン、3-エチルスチレン、2-エチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレンおよびビニルナフタレンのような縮合芳香族並びにこれらの混合物が含まれる。装入の同じ順序におけるモノビニルアレーンモノマーを含有する各装入物は、同じモノビニルアレーンモノマーまたはモノビニルアレーンモノマーの混合物でよいが、必ずしも同じである必要はない。現在好ましいモノビニルアレーンモノマーはスチレンである。

【0022】ランダム化剤および促進剤として有利に使用できる極性化合物の例には、エーテル、チオエーテル(サルファイド)および第三アミンである。酸素または硫黄原子に結合している基が炭化水素基であるエーテルおよびサルファイドの使用が通常有利である。本発明の実施において極性化合物の混合物も使用できることも理解されたい。現在好ましいのはテトラヒドロフランまたはジエチルエーテルのいずれかである。

【0023】好適なカップリング剤には、ジーまたはマルチービニルアレーン化合物、ジーまたはマルチーパーオキサイド、ジーまたはマルチーアソシエート、ジーまたはマルチーアイミン、ジーまたはマルチーアルデヒド、ジーまたはマルチーケトン、アルコキン錫化合物、ジーまたはマルチーハライド、特に珪素ハライドおよびハロシラン、並びにモノー、ジーまたはマルチー無水物、モノー、ジーまたはマルチーエステル、好ましくはモノアルコールとポリカルボン酸とのエステル、一価アルコールとジカルボン酸、ラクトン基とのエステルおよび一塩基酸とグリセロールのようなポリアルコールとのエステルなどであり、これには2種以上のこれらの群を含む化合物および2種以上の化合物の混合物も含まれる。上記に引用した「マルチー」の用語は、3またはこれ以上を意味する。

【0024】有用な多官能性カップリング剤には、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油などのようなエポキシ化植物油またはこれらの混合物が含まれる。

【0025】現在好ましいカップリング剤はエポキシ化

植物油である。現在好ましいのは、エポキシ化大豆油である。

#### 【0026】方法

本発明の第一態様のポリマーの独特的多モード(poly-modal)テーパーブロック特性およびこのポリマーから製造される物品の良好な衝撃強さおよび(または)延性は、モノビニルアレーンモノマーおよび開始剤の最初の装入およびこれに続く開始剤およびモノビニルアレーンモノマーの2つの別個の逐次装入、続いてモノビニルアレーンモノマーと共役ジエンの混合物の別個の装入およびカップリング工程の独特的順序によって生成される。

【0027】本発明の第二態様のポリマーの独特的多モードテーパーブロック特性およびこのポリマーから製造された物品の良好な衝撃強さおよび(または)延性は、モノビニルアレーンモノマーと開始剤の最初の装入、その後の開始剤とモノビニルアレーンモノマーの第2装入物の添加、これに続くモノビニルアレーンモノマーと共役ジエン混合物の別個の装入、これに続くモノビニルアレーンモノマーの装入およびその後のカップリング工程の独特的順序によって生成される。かようなコポリマーから製造されたシートは、光沢ある硬い表面およびすぐれた耐衝撃性を有する。

【0028】本発明の第三態様のポリマーの独特的多モードブロック特性およびこのポリマーから製造された物品の良好な衝撃強さおよび(または)延性は、モノビニルアレーンモノマーおよび開始剤の3回の引続く装入、モノビニルアレーンモノマー装入物のその後の添加、これに続く共役ジエンの別個の装入およびこれに続くカップリング工程の独特的順序によって生成される。

【0029】本発明の第四態様のポリマーの独特的多モードテーパーブロック特性およびこのポリマーから製造された物品の良好な衝撃強さおよび(または)延性は、モノビニルアレーンモノマーと開始剤との最初の装入、これに続く開始剤およびモノビニルアレーンモノマーの2回の別個の逐次装入物の添加、続くモノビニルモノマーおよび共役ジエン混合物の2回の別個の逐次装入およびその後のカップリング工程の独特的順序によって生成される。

【0030】本発明の第五態様のポリマーの独特的多モードテーパーブロック特性およびこのポリマーから製造された物品の良好な衝撃強さおよび(または)延性は、モノビニルアレーンモノマーと開始剤との最初の装入、これに続く開始剤およびモノビニルアレーンモノマーの逐次装入物の添加、次いでモノビニルアレーンモノマーおよび共役ジエン混合物の逐次装入、これに続くモノビニルアレーンモノマーおよび共役ジエン混合物の装入、その後のカップリング工程の独特的順序によって生成される。

【0031】本発明の第六態様のポリマーの独特的多モードテーパーブロック特性およびこのポリマーから製造

された物品の良好な衝撃強さおよび（または）延性は、モノビニルアレーンモノマーと開始剤との最初の装入、これに続く開始剤およびモノビニルアレーンモノマーの2回の別個の逐次装入物の添加、次いで共役ジエンの別個の装入、その後のカップリング工程の独特的順序によって生成される。

【0032】本発明の態様の各々において、最初の開始剤装入によって少なくとも一端上にアルカリ金属原子（開始剤からの）を有する活性なリビングモノビニルアレーン成分ポリマーが生成され活性反応部位を形成する。これらのポリマー鎖の他端は、開始剤として使用される有機アルカリ金属化合物の「有機」部分、すなわち、RM化合物のR部分によって末端封鎖されるであろう。その後の各モノマー装入物は、モノマーをアルカリ金属反応部位でリビングポリマー鎖に付加する。装入の各段階で、重合は通常、遊離モノマーが本質的に存在しなくなるまで継続する。

【0033】開始剤を含む各引続く装入に伴い、新しいポリマー-アルカリ種が生成され、そして、その後の各モノマー装入では装入物の一部分と既存のポリマー-アルカリ金属種との重合の機会がある。最終のモノマー装入物の実質的重合の完結後に、活性リビング線状ブロック

クポリマーが二官能性または多官能性カップリング剤と共に装入され、各リビング種と他のリビング種の各々または同じリビング種の他のものとカップリングして所望の多モードブロックコポリマーを形成する。カップリング剤が100%有効でない場合および（または）カップリング剤が理論量より少なくまたは多く使用された場合には、最終反応混合物中に各々の種の結合されない末端ポリマー鎖が幾らか存在する。

【0034】二官能性カップリング剤の使用は、主として線状ポリマー鎖を生成させるであろう。多官能性カップリングを使用した場合には、量および官能性によって種々の程度および種類の分枝の生成を伴う。

【0035】本発明の種々の態様の装入順序および各段階で得られるポリマーを、選定されたモノマー、共役ジエンおよび多官能性カップリング剤を使用して次の表1～4に例示する。「有機」末端封鎖は、末端封鎖がポリマー鎖に比較して非常に小さく從つてそれらが得られた多モードポリマーの性質に寄与しないために末端ブロックの表示にはこれらを無視してある。

【0036】

【表1】

表 1

発明装入順序  
(第一態様)

装 入	装入物の内容	得られたポリマー鎖
(a)	ランダム化剤、開始剤、 およびスチレン <sub>1</sub>	S <sub>1</sub> -L i <sub>1</sub>
(b)	開始剤 <sub>2</sub> およびスチレン <sub>2</sub>	S <sub>1</sub> -S <sub>2</sub> -L i <sub>1</sub> S <sub>2</sub> -L i <sub>2</sub>
(c)	開始剤 <sub>3</sub> およびスチレン <sub>3</sub>	S <sub>1</sub> -S <sub>2</sub> -S <sub>3</sub> -L i <sub>1</sub> S <sub>2</sub> -S <sub>3</sub> -L i <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -L i <sub>3</sub>
(d)	ブタジエン <sub>1</sub> およびスチレン <sub>4</sub>	S <sub>1</sub> -S <sub>2</sub> -S <sub>3</sub> -B <sub>1</sub> /S <sub>4</sub> -L i <sub>1</sub> S <sub>2</sub> -S <sub>3</sub> -B <sub>1</sub> /S <sub>4</sub> -L i <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -B <sub>1</sub> /S <sub>4</sub> -L i <sub>3</sub>
(e)	カップリング剤	スチレン末端ブロックを有する 多モードテーパーブロック コポリマー

【0037】(式中、S = スチレン

B = ブタジエン

B/S = テーパーブロック

L i = 停止またはカップリングの前に重合鎖また

は反応部位の末端に残留しているモノアルカリ金属開始剤からの残基。

サブスクリプト = 特定の成分の装入または形成される数的順序の表示。)

【0038】

【表2】  
表 2発明装入順序  
(第二態様)

装 入	装入物の内容	得られたポリマー鎖
(a)	ランダム化剤、開始剤 <sub>1</sub> およびスチレン <sub>1</sub>	S <sub>1</sub> -L i <sub>1</sub>
(b)	開始剤 <sub>2</sub> およびスチレン <sub>2</sub>	S <sub>1</sub> -S <sub>2</sub> -L i <sub>1</sub> S <sub>2</sub> -L i <sub>2</sub>
(c)	ブタジエン <sub>1</sub> およびスチレン <sub>1</sub>	S <sub>1</sub> -S <sub>2</sub> -B <sub>1</sub> /S <sub>2</sub> -L i <sub>1</sub> S <sub>2</sub> -B <sub>1</sub> /S <sub>1</sub> -L i <sub>2</sub>
(d)	スチレン <sub>4</sub>	S <sub>1</sub> -S <sub>2</sub> -B <sub>1</sub> /S <sub>3</sub> -S <sub>4</sub> -L i <sub>1</sub> S <sub>2</sub> -B <sub>1</sub> /S <sub>3</sub> -S <sub>4</sub> -L i <sub>2</sub>
(e)	カップリング剤	スチレン末端ブロックを有する 多モードテーパーブロック コポリマー

【0039】(式中、S = スチレン

らの残基。

B = ブタジエン

サブスクリプト= 特定の成分が装入または形成された  
数的順序の表示。)

B/S = テーパーブロック

【0040】

L i = 停止またはカップリング前に重合鎖の末端

【表3】

または反応部位上に残留するモノアルカリ金属開始剤か

表 3

発明装入順序  
(第三態様)

装入	装入物の内容	得られたポリマー鎖
(a)	ランダム化剤、開始剤 <sub>1</sub> およびスチレン <sub>1</sub>	S <sub>1</sub> -L i <sub>1</sub>
(b)	開始剤 <sub>2</sub> およびスチレン <sub>2</sub>	S <sub>1</sub> -S <sub>2</sub> -L i <sub>1</sub> S <sub>2</sub> -L i <sub>2</sub>
(c)	開始剤 <sub>3</sub> およびスチレン <sub>3</sub>	S <sub>1</sub> -S <sub>2</sub> -S <sub>3</sub> -L i <sub>1</sub> S <sub>2</sub> -S <sub>3</sub> -L i <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -L i <sub>3</sub>
(d)	スチレン <sub>4</sub>	S <sub>1</sub> -S <sub>2</sub> -S <sub>3</sub> -S <sub>4</sub> -L i <sub>1</sub> S <sub>2</sub> -S <sub>3</sub> -S <sub>4</sub> -L i <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -S <sub>4</sub> -L i <sub>3</sub>
(e)	ブタジエン <sub>1</sub>	S <sub>1</sub> -S <sub>2</sub> -S <sub>3</sub> -S <sub>4</sub> -B <sub>1</sub> -L i <sub>1</sub> S <sub>2</sub> -S <sub>3</sub> -S <sub>4</sub> -B <sub>1</sub> -L i <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -S <sub>4</sub> -B <sub>1</sub> -L i <sub>3</sub>
(f)	カップリング剤	スチレン末端ブロックを有する 多モードテーパーブロック コポリマー

【0041】 (式中、S = スチレン  
B = ブタジエン  
L i = 停止またはカップリング前に重合鎖の末端  
または反応部位上に残留するモノアルカリ金属開始剤か  
らの残基。)

サブスクリプト = 特定の成分が装入または形成される  
数的順序を示す表示。)

【0042】

【表4】

表 4

発明装入順序  
(第四態様)

装入	装入物の内容	得られたポリマー鎖
(a)	ランダム化剤、開始剤、 およびスチレン、	$S_1 - L_i$
(b)	開始剤、およびスチレン、	$S_1 - S_1 - L_i$ $S_1 - L_i$
(c)	開始剤、およびスチレン、	$S_1 - S_1 - S_1 - L_i$ $S_1 - S_1 - L_i$ $S_1 - L_i$
(d)	ブタジエン、およびスチレン、	$S_1 - S_1 - S_1 - B_1 / S_1 - L_i$ $S_2 - S_2 - B_1 / S_1 - L_i$ $S_3 - B_1 / S_1 - L_i$
(e)	ブタジエン、およびスチレン、	$S_1 - S_1 - S_1 - B_1 / S_1 - B_1 / S_1 - L_i$ $S_2 - S_2 - B_1 / S_1 - B_1 / S_1 - L_i$ $S_3 - B_1 / S_1 - B_1 / S_1 - L_i$
(f)	カップリング剤	スチレン末端ブロックを有する 多モードテーパーブロック コポリマー

【0043】(式中、S = スチレン

B = ブタジエン

B/S = テーパーブロック

L\_i = 停止またはカップリング前に重合鎖末端または反応部位上に残留しているモノアルカリ金属開始剤からの残基。

サブスクリプト= 装入または形成された特定成分の数的順序を示す表示。)

【0044】第五態様順序:

(a) 開始剤およびモノビニルアレーンモノマー、  
(b) 開始剤およびモノビニルアレーンモノマー、  
(c) 共役ジエンモノマー/モノビニルアレーンモノマー混合物、(d) 開始剤およびモノビニルアレーンモノマー、(e) 共役ジエンモノマー/モノビニルアレーンモノマー混合物、および(f) カップリング剤。

得られたポリマー鎖

 $S_1 - S_2 - B_1 / S_3 - S_4 - B_2 / S_5 - L_i$   
 $S_2 - B_1 / S_3 - S_4 - B_2 / S_5 - L_i$  $S_4 - B_2 / S_5 - L_i$ 

【0045】(式中、S = スチレン

B = ブタジエン

B/S = テーパーブロック

L\_i = 停止またはカップリング前に重合鎖末端または反応部位上に残留しているモノアルカリ金属開始剤からの残基。

サブスクリプト= 特定成分が装入または形成された数的順序の表示。)

【0046】第六態様順序:

(a) 開始剤およびモノビニルアレーンモノマー、  
(b) 開始剤およびモノビニルアレーンモノマー、  
(c) 開始剤およびモノビニルアレーンモノマー、  
(d) 共役ジエンモノマー、および(e) カップリング剤

得られたポリマー鎖

 $S_1 - S_2 - S_3 - B_1 - L_i$   
 $S_2 - S_3 - B_1 - L_i$   
 $S_3 - B_1 - L_i$ 

【0047】(式中、S = スチレン

B = ブタジエン

L\_i = 停止またはカップリング前に、重合鎖または反応部位上に残留しているモノアルカリ金属開始剤からの残基。

サブスクリプト= 特定の成分が装入または形成された数的順序を示す表示。)

【0048】態様の各々において、ランダム化剤は通常反応器に最初に装入される炭化水素稀釈剤と共に添加される。2種のモノマーを含む各装入物は、2種のモノマーの混合物または2種の別個のモノマーの同時装入のいずれでもよい。

【0049】上記の装入順序表に示す中間生成物から分かるように、本発明の各態様にはカップリング前に少なくとも2種の別個の種のポリマー鎖が存在する。第一および第三～第六態様では、カップリング前にポリマー鎖の少なくとも3種の別個の種が存在する。すなわち、比較的高い、中間および低分子量種を各種の割合で含有する多モードブロックコポリマーを製造できる。

【0050】テーパーブロックを有する態様の生長している各ポリマー鎖におけるテーパーブロックは、発明装入順序の前記の表に示されているように少なくとも2種のモノマーの同時装入によって生成される。ランダム化剤は、混合モノマー装入物中におけるモノビニルアレンモノマーと共役ジエンとのテーパー化またはランダム重合を制御する。ランダム化剤の選択は、モノマー混合物の装入によって生成されるブロック中ににおけるテーパーの程度および方向を操作するのに使用できる。テーパーは、ある種のモノマーに対する開始剤-ランダム化剤複合物の選択性が他のモノマーにまさることによって、共役ジエンに富む連鎖からモノビニルアレンに富む連鎖への漸変、またはモノビニルアレンに富む連鎖から共役ジエンに富む連鎖への漸変のいずれかにすることができる。

【0051】各テーパーブロック中におけるモノビニルアレンモノマー対共役ジエンモノマーの重量比は、約1:0.63～約1:2、好ましくは約1:0.67～約1:1.8、そしてさらに好ましくは約1:0.8～約1:1.5である。第四態様においては、同じポリマー鎖中における各テーパーブロック中のモノビニルアレンモノマー対共役ジエンモノマーの重量比は、必ずしも同じでなくてもよい。

【0052】重合工程は、約-10°～約150°C、好ましくは0°～約110°Cの範囲内の任意の好適な温度および反応混合物を実質的に液相に維持するのに十分な圧力で炭化水素稀釈剤中において行なわれる。モノマーおよび開始剤の装入は、反応の過度な熱を防止するのに十分な量の稀釈剤または溶剤の存在下に行なう。温度および圧力は、各モノマーの重合の間に最高になり次いで反応すべき遊離モノマーが本質的に残っていないときに低下する。適切な炭化水素稀釈剤には、ブタン、ペントン、ヘキサン、シクロヘキサン、シクロペンタンのような線状およびシクロパラフィンおよびこれらの混合物が含まれる。現在好ましいのはシクロヘキサンである。一般に、炭化水素または炭化水素混合物および温度の選択は、得られるポリマーが溶液中に存在するように行なう。

【0053】少量の極性化合物が、n-ブチルリチウム

のようなアルキルモノアルカリ金属開始剤の効率を改良するために使用される；アルキルモノアルカリ金属開始剤の解離は、開始および重合速度に影響を及ぼす。極性化合物は、ビニルアレン／共役ジエンを部分的にランダム化し、その結果としてテーパーブロックのランダム部分を増加させる。極性化合物は一般に炭化水素稀釈剤との混合物として使用される。

【0054】本発明におけるランダム化剤および開始剤の効果の促進剤として使用される極性化合物の量は、使用する特定のランダム化剤の反応性および有効度によって変化するであろう。ランダム化剤として使用される極性化合物の量は、また、共役ジエン添加によって生成されるテーパーブロック部分の所望分子構造によっても変化するであろう。例えば、テトラヒドロフランを使用し、かつ、1.4付加より1.2付加の多いものから得られる比較的高いビニル特性を所望する場合には、比較的多量のテトラヒドロフランを使用する。しかし、ランダム化剤が多すぎると、選択されるランダム化剤によっては重合の間に過度のポリマーリチウム停止を起こし、および（または）ポリマーの安定性の悪化および（または）望ましくない副反応を起こす。ランダム化剤が少なすぎると、開始剤使用が無効になり、組成的変化および比較的広い分子量分布になる。

【0055】最初のモノビニルアレンの装入は、各開始剤の装入によって生成するモノビニルアレン成分を比較的狭い分子量にするための付加的効果を起こさせるために存在するランダム化剤と共に進行。本発明の各態様において、開始剤を含有する各開始剤装入物の量を変化させることによって、これらの各装入物によって生成するモノビニルアレン成分の分子量の相異を増加させることができる。

【0056】本発明の各態様において、使用する開始剤の量は、最小の青色度、および良好な衝撃強さおよび（または）延性を含む特性の良好なバランスを有する物品の製造に使用できる所望のメルトフローを有する樹脂が生成される量である。他のブロックコポリマーとポリスチレンとのブレンドの代りとして使用される発明ポリマーを製造する場合に現在好ましいのは、各開始剤装入物における開始剤の量が、ASTM D1238-73、条件200°C/5.0kgで測定したメルトフローが約2～約50g/10分、さらに好ましくは約4～約30g/10分、そして最も好ましくは約7～約20g/10分の範囲内のメルトフローを有するブロックコポリマーを得るのに十分な量である。各装入物中において有用であると考えている開始剤の量を表5～8に示す。

【0057】開始剤の使用量が少なすぎると、高分子量ポリマーが生成される。これと反対に、開始剤の使用量が多すぎると、短鎖長ポリマー種および低分子量を有するポリマーが生成される。

【0058】各重合において行う各開始剤装入物の量の重量比を変化させることによって、コポリマー中に存在する種の比例量の変動を生ずる。コポリマー中に存在する種の比例量に影響を及ぼす他の因子には、反応器中の不純物および（または）掃去剤の存在、促進剤としての極性ランダム化剤の有効性およびカップリング剤の選択が含まれる。

【0059】本発明の任意の態様において、開始剤の1回以上のインクレメントの添加の時間隔を拡げ、それによってカップリング後に得られる生成物の多モード性をさらに拡大（増加）させることができると可能である。

【0060】重合は、好ましくは不活性気体雰囲気下で酸素および水が実質的に不存在中において行う。カップリング工程の前には、反応物質は各ポリマー鎖の一端にアルカリ金属カチオンが存在する非常に高率の分子（ポリマー鎖）を含有する。水およびアルコールのような供給物中の不純物は、反応物質中におけるモノアルカリ金属ポリマーの量を減少させる。

【0061】ポリマーに添加された最終装入物の重合が本質的に完結した後に、1種以上のお適な二官能性または多官能性カップリング剤を添加する。本明細書において使用する「カップリング」（Coupling）の用語は、1個以上の中心カップリング原子またはカップリング部分によって2種以上のリビングモノアルカリ金属一末端のポリマー鎖をたばね、かつ、結合させることの意味で使用する。

【0062】カップリング剤の任意の有効量が使用できる。この量は特に必須のものとは考えられていないが、活性ポリマー-アルカリ金属に関して化学量論量が一般的に最大にカップリングを促進させる傾向がある。現在好ましいのは、カップリング剤の量が活性ポリマー-アルカリ金属に関する化学量論より僅かに多い量である。しかし、拡大された分子量分布を有する特定の生成物が所望の場合には、比較的高度のカップリング用として化学量論量より少ない量が使用できる。

【0063】典型的には、本発明の各態様において、カップリング剤の合計量は約0.005~1.0phm（重合に使用される全モノマー100部当りの部数）の範囲内である。モノマーおよびカップリング剤の大部分が本

発明の実施において使用される場合に好ましいのは、使用される開始剤の量によるが約0.2~約0.6phmのカップリング剤である。現在最も好ましいのは、使用される開始剤によって約0.3~0.5phmである。不十分な量のカップリング剤の使用は、リビングポリマーの完全なカップリングが少いかまたは選択するカップリング剤によるが比較的分枝が多くなり：カップリング剤の過剰量の使用では未結合鎖が多くなるであろう。

【0064】カップリング工程の結論として、結合されたポリマーは使用されるカップリング剤の種類によって結合重合体アルカリ金属アルコキシドをなお含有する。コポリマー鎖からすべての残留アルカリ金属を除去するためにこの系を水、アルコール、フェノール、二酸化炭素または線状飽和脂肪族モノーおよびジカルボン酸のような活性化合物で処理する。

【0065】加工および取扱、およびその後の顧客による長期間の使用の間のポリマーに対して安定性を付与するために安定剤を添加する。一般的に使用されている安定化方法、これらに限定されないが特定の例がオクタデシル3-(3',5'-ジエチル-4'-ヒドロキシフェニル)-2-プロピオネットおよびトリス(2-ニルフェニル)ホスファイトであるヒンダードフェノールおよび有機ホスファイトが含まれる化合物の組合せが使用できる。

【0066】安定化後に、炭化水素稀釈剤をポリマー溶液から追出して固体分含量を増加させる。ポリマーセメントのフランシングに統いて、0.3重量%未満の一定の溶媒含量にするために商用生産における真空使用の脱溶媒押出または他の真空方法を行うことができる。

【0067】樹脂状コポリマー生成物は、通常、酸化防止剤、粘着防止剤、剥離剤および配合技術において公知の他の添加剤が使用できる。

【0068】本発明の第一~第四態様の各々に対する典型的な装入順序および装入物量の有用な範囲を表5~8に示す。各装入に関して表に示した開始剤およびランダム化剤の量は第五~第六態様に対しても適切である。

【0069】

【表5】

表 5

典型的な発明装入順序\*における成分の量の範囲  
(第一態様)

工 程	成 分	広い範囲 <sup>b</sup>	好ましい範囲 <sup>b</sup>	さらに好ましい範囲 <sup>b</sup>
(a)	ランダム化剤 <sup>a</sup> 開始剤および モノビニルアレーン モノマー	0.001-3.0 0.001-0.20 32-48	0.01-1.0 0.005-0.10 35-45	0.02-0.5 0.01-0.07 38-42
(b)	開始剤および モノビニルアレーン モノマー	0.001-0.20 12-28	0.005-0.10 15-25	0.01-0.07 18-22
(c)	開始剤および モノビニルアレーン モノマー	0.001-0.20 6-14	0.005-0.15 8-12	0.01-0.12 9-11
(d)	モノビニルアレーン モノマーおよび 共役ジエンモノマー	5-25 5-25	10-20 10-20	13-17 13-17
(e)	カップリング剤	0.15-0.35	0.18-0.32	0.20-0.30

【0070】 a 1種以上のモノマーを含む各装入内のモノマーは徐々にまたは迅速に、同時にまたは混合物として添加できる。装入 (a) におけるランダム化剤は、稀釀剤中に既に存在するかまたは別個の装入物として添加した。

b 量の範囲は、全モノマー100重量部当たりの部数

(phm) で示す。

c 高ビニル含量を得るために、3phmまでのランダム化剤が使用できる。

【0071】

【表6】

典型的発明装入順序\*における成分の量の範囲  
(第二態様)

工 程	成 分	広い範囲 <sup>b</sup>	好ましい範囲 <sup>b</sup>	さらに好ましい範囲 <sup>b</sup>
(a)	ランダム化剤 <sup>a</sup> 開始剤および モノビニルアレーン モノマー	0.001-3.0 0.001-0.20 32-48	0.01-1.0 0.005-0.10 35-45	0.02-0.5 0.01-0.07 38-42
(b)	開始剤および モノビニルアレーン モノマー	0.001-0.20 12-28	0.005-0.10 15-25	0.01-0.07 18-22
(c)	開始剤および モノビニルアレーン モノマー	0.001-0.20 6-14	0.005-0.15 8-12	0.01-0.12 9-11
(d)	モノビニルアレーン モノマーおよび	6-14	8-12	9-11
(e)	カップリング剤	0.15-0.35	0.18-0.32	0.20-0.30

【0072】 (a) 1種以上のモノマーを含有する各装入物内におけるモノマーは、徐々にまたは迅速に、同時

にまたは混合物として添加できる。装入 (a) におけるランダム化剤は、稀釀剤中に既存または別個の装入物と

して添加できる。

(b) 量の範囲は、全モノマー100重量部当りの部数  
(phm)で示す。

(c) 高ビニル含量を得るために、3phmまでのラン

ダム化剤が使用できる。

【0073】

【表7】

表 7

典型的発明装入順序\*における成分の量の範囲  
(第三態様)

工 程	成 分	広い範囲*	好ましい範囲*	さらに好ましい範囲*
(a)	ランダム化剤 <sup>o</sup>	0.001-3.0	0.01-1.0	0.02-0.5
	開始剤および モノビニルアレーン モノマー	0.001-0.20 32-48	0.005-0.10 35-45	0.01-0.07 38-42
(b)	開始剤および モノビニルアレーン モノマー	0.001-0.20 12-28	0.005-0.10 15-25	0.01-0.07 18-22
(c)	開始剤および モノビニルアレーン モノマー	0.001-0.20 6-14	0.005-0.15 8-12	0.01-0.12 9-11
(d)	モノビニルアレーン モノマーおよび 共役ジエンモノマー	5-25	10-20	13-17
(e)	カップリング剤	0.15-0.70	0.18-0.60	0.20-0.50

【0074】 (a) 1種以上のモノマーを含有する各装入物内のモノマーは徐々にまたは迅速に、同時にまたは混合物として添加できる。装入 (a) におけるランダム化剤は、稀釀剤中に既存または別個の装入物として添加できる。

(b) 量の範囲は、全モノマー100重量部当りの部数

(phm)で示す。

(c) 高ビニル含量を得るために、3phmまでのランダム化剤が使用できる。

【0075】

【表8】

表 8

典型的発明装入順序における成分の量の範囲  
(第四態様)

工 程	成 分	広い範囲 <sup>a</sup>	好ましい範囲 <sup>b</sup>	さらに好ましい範囲 <sup>c</sup>
(a)	ランダム化剤 <sup>d</sup> 開始剤および モノビニルアレーン モノマー	0.001~3.0 0.001~0.20 3.2~4.8	0.01~1.0 0.005~0.10 3.5~4.5	0.02~0.5 0.01~0.07 3.8~4.2
(b)	開始剤および モノビニルアレーン モノマー	0.001~0.20 1.2~2.8	0.005~0.10 1.5~2.5	0.01~0.07 1.8~2.2
(c)	開始剤および モノビニルアレーン モノマー	0.001~0.20 1.0~2.5	0.005~0.15 1.2~2.0	0.01~0.12 1.4~1.8
(d)	モノビニルアレーン モノマーおよび 共役ジエンモノマー	2~1.0 2~1.0	3~7 3~7	4~6 4~6
(e)	モノビニルアレーン モノマーおよび 共役ジエンモノマー	3~1.2 3~1.2	5~9 5~9	6~8 6~8
(f)	カップリング剤	0.15~0.70	0.18~0.60	0.20~0.50

【0076】(a) 1種以上のモノマーを含有する各装入物内のモノマーは、徐々にまたは迅速に、同時または混合物として添加できる。装入(a)におけるランダム化剤は、稀釈剤中に既存または別個の装入物として添加した。

(b) 量の範囲は、全モノマー100重量部当りの部数(phpm)で示す。

(c) 高ビニル含量を得るために、3phpmまでのランダム化剤が使用できる。

【0077】カップリング後に、表9~12に示す少なくとも結合および未結合ポリマー種は、本発明のそれぞれ第一~第四態様の多モードポリマー中に存在する。

【0078】

【表9】

表 9

## 第一態様中に含まれるポリマー種

$S_1-S_2-S_3-B_1/S_4-x-S_4/B_1-S_3-S_2-S_1$

$S_2-S_3-B_1/S_4-x-S_4/B_1-S_3-S_2$

$S_3-B_1/S_4-x-S_4/B_1-S_3$

$S_1-S_2-S_3-B_1/S_4-x-S_4/B_1-S_3-S_2$

$S_1-S_2-S_3-B_1/S_4-x-S_4/B_1-S_3$

$S_2-S_3-B_1/S_4-x-S_4/B_1-S_3$

$S_1-S_2-S_3-B_1/S_4$

$S_2-S_3-B_1/S_4$

$S_3-B_1/S_4$

【0079】(式中、  
ンブロック

B=共役ジエンブロック

B/S=テーパーブロック

S=モノビニルアレ

x=カップリング部分またはカップリング部位

ザブスクリプト=ポリマー・ブロックの源であった装入物の表示。)

【0080】

【表10】

表 10

第二態様中に含有されているポリマー種

$S_1-S_2-B_1/S_3-S_4-x-S_4-S_3/B_1-S_2-S_1$   
 $S_1-S_2-B_1/S_3-S_4-x-S_4-S_3/B_1-S_2$   
 $S_2-B_1/S_3-S_4-x-S_4-S_3/B_1-S_2$   
 $S_2-B_1/S_3-S_4$   
 $S_1-S_2-B_1/S_3-S_4$

【0081】 (式中、

ンブロック

B=共役ジエンブロック

B/S=テーパーブロック

X=カップリング部分またはカップリング部位

S=モノビニルアレ-

ザブスクリプト=ポリマーブロックの源であった装入物  
の表示。)

【0082】

【表11】

表 11

第三態様に含有されるポリマー種

$S_1-S_2-S_3-S_4-B_1-x-B_1-S_4-S_3-S_2-S_1$   
 $S_2-S_3-S_4-B_1-x-B_1-S_4-S_3-S_2$   
 $S_3-S_4-B_1-x-B_1-S_4-S_3$   
 $S_1-S_2-S_3-S_4-B_1-x-B_1-S_4-S_3-S_2$   
 $S_1-S_2-S_3-S_4-B_1-x-B_1-S_4-S_3$   
 $S_2-S_3-S_4-B_1-x-B_1-S_4-S_3$   
 $S_1-S_2-S_3-S_4-B_1$   
 $S_2-S_3-S_4-B_1$   
 $S_3-S_4-B_1$

【0083】 (式中、

ンブロック

B=共役ジエンブロック

B/S=テーパーブロック

X=カップリング部分またはカップリング部位

S=モノビニルアレ-

ザブスクリプト=ポリマーブロックの源であった装入物  
の表示。)

【0084】

【表12】

表 12

## 第四態様に含まれるポリマー種

$S_1-S_2-S_3-B_1/S_4-B_2/S_5-x-S_6/B_2-S_4/B_1-S_3-S_2-S_1$   
 $S_2-S_3-B_1/S_4-B_2/S_5-x-S_6/B_2-S_4/B_1-S_3-S_2$   
 $S_3-B_1/S_4-B_2/S_5-x-S_6/B_2-S_4/B_1-S_3$   
 $S_1-S_2-S_3-B_1/S_4-B_2/S_5-x-S_6/B_2-S_4/B_1-S_3-S_2$   
 $S_1-S_2-S_3-B_1/S_4-B_2/S_5-x-S_6/B_2-S_4/B_1-S_3$   
 $S_2-S_3-B_1/S_4-B_2/S_5-x-S_6/B_2-S_4/B_1-S_3$   
 $S_1-S_2-S_3-B_1/S_4-B_2/S_5$   
 $S_2-S_3-B_1/S_4-B_2/S_5$   
 $S_3-B_1/S_4-B_2/S_5$

【0085】 (式中、  
ンブロック

B=共役ジエンブロック

B/S=テーパーブロック

X=カップリング部分またはカップリング部位

ザブスクリプト=ポリマーブロックの源であった装入物  
の表示。)

【0086】 各態様において、カップリング剤の選択お  
よび量およびカップリング剤が混合物として、または漸  
増的のいずれかで装入されるかによって、分枝の程度が  
異なる他のポリマー種も存在できる。

【0087】 ブレンド

本発明の樹脂状多モードコポリマー生成物は、ポリスチ  
レン、アクリロニトリルーブタジエンコポリマー (A B  
S) 、スチレンーアクリロニトリルコポリマー (S A  
N) および他のスチレンコポリマーと混合できる。少な  
い透明性が所望されるかまたは透明性を必要としない場  
合には、発明コポリマーは耐衝撃性ポリスチレン (H I P  
S) またはポリオレフィンおよび (または) オレフィン  
コポリマーと混合できる。

【0088】 本発明の組成物またはこれらのブレンド  
は、押出、熱成形、射出成形、吹込成形ができ、または  
フィルムもしくはシートに製造できる。本発明の組成物  
は、本質的にスチレンモノマーを含まない物品の製造に  
おいて、ポリスチレンと他のモノビニルアレーンー共役  
ジエンブロックコポリマーとのブレンド用の高スチレン  
含量コポリマー代替物として使用できる。非一発明ブレ  
ンドは、典型的に 100 ~ 300 ppm の残留スチレン  
を含有する。本発明の組成物から製造された物品は、低  
い青色度を有して透明であり、かつ、良好な衝撃強さを  
有し、飲料カップ、蓋、ビン、他の食品容器、医療用排

水ユニット、シュリンク包装およびオーバーラップのよ  
うな用途用として受入れられる範囲内の他の物理的性質  
を有する。

【0089】 試験方法

青色度 (三刺軒値 "b") は、Hunter Lab法を使用して  
Model D 25 HunterLab Color Difference Meterで測  
定した。青色度は -b で表される青の色合の尺度であ  
り、この場合比較的大きい絶対値は青色が多いことを示  
す。一般に、-7. 5 Hunter b 青色度またはこれ以下の  
青色度を示す試験片は「低青色度」を有するものと見  
做される。各例において、射出成形試験試料について報  
告されている青色度 (Hunter "b") は、3枚の積重ね  
られた 0. 127 cm × 6. 25 cm (0. 05" ×  
2. 5") 直径の射出成形ディスク上での3回の読みの  
平均値である。ディスクは 177°C (350°F) / 3  
0 ton / 2 分で射出成形した。測定は黒色背景に対して  
行った。

【0090】 押出シートの衝撃特性測定は、ASTM  
D 3420 に定義されている Spencer Impact Testing  
と同様な方法で Elmendorf Tearing Tester (Thwing-Albe  
rt Instrument co.) を使用して行った。しかし、10.  
16 cm (4") 幅のシートでは全試料クランプを満た  
すには十分でないために、値は相対的であるものと考え  
られた。0. 95 cm (3/8") 直径のチップを 320  
0 g の重りで使用した。シートの配列は、シートの縦方  
向が振子の振れる平面と平行であった。シートの凸面側  
を全試験で上にした。報告された衝撃値は、シート上で  
の5回の平均値であり、使用した試験方法の結果が相対  
的性質であるために単位のないものと考えられる。

【0091】 表 13 に示すように、他の特性もASTM  
法を使用して試験した。

【0092】

【表13】

表 13  
使用した試験方法

特 性	A S T M方法
流量 g/10 分 条件 200°C/5.0 kg	D 1238-88
叢り, %	D 1003-61(1990)
透過率, %	D 1003-61(1990)
Shore D 硬度	D 2240-91
降伏および破断点引張強さ MPa	D 638-91 at 50 mm/分 Type I 試験試料
降伏および破断点 伸び, %	D 638-91 at 50 mm/分
曲げ弾性率, MPa	D 790-86
曲げ強さ, MPa	D 790-86
Izod 衝撃強さ ノッチ付, J/m	D 256-88
Vicat 軟火点, °C	D 1525-91
全エネルギー落槍, J	D 4272-85

【0093】

【例】以下の例は本発明を使用した実験方法および発明方法の結果として得られたビニルアレーン末端ブロックを有する多モードブロックコポリマーについてさらに詳細に説明する。これらの例は例示のためのものであり、本発明を拘束するものでないものと理解されたい。

【0094】本発明の代表例のためのモノマーとしてステレンおよびブタジエンを選び、かつ、ランダム化剤、開始剤、カップリング剤および稀釈剤はこれらのモノマーに適切なものを使用した。

【0095】例1

本例では、本発明の第一態様を例示した発明重合実験(1, 2)を説明する。重合は、内部冷却コイルを有するかく拌、378.5リットル(100 gal.)炭素鋼反応器中において行った。逐次重合は、本質的に無水反応体および条件を使用して窒素下で行った。反応器に約152kgのシクロヘキサン溶剤(168.9phm)を装入した。テトラヒドロフラン(THF)ランダム化剤/促進剤は、反応器に最初に装入したシクロヘキサン溶媒中の溶液であった。n-ブチルリチウム開始剤(Lithium Corporation of Americaからの)は、シクロヘキサン中の2重量%溶液として装入した。THFを有するシクロヘキサン稀釈剤は、反応器にモノマーを装入する前に約40°Cに予熱した。モノマーは、ステレン(Sterling chemicalからの)および1,3-ブタジエン(Texas El Posoからの)であった。装入前に、モノマーは、活性アルミナ(Kaiser A-201)上を通過させることによって乾燥させた。

【0096】反応体は、表14に示した順序および量で反応器に装入した。配管は約1.0kgのシクロヘキサンでフラッシュし、次いで各モノマーの装入、そして

0.5kgのシクロヘキサンでフラッシュし、次に開始剤または添加物の各装入を行った。重合は、各モノマー装入が完了するまで続けた。重合温度は、約38°~約110°Cの範囲であり、圧力は約0.14~4.2kg/cm<sup>2</sup>ゲージ(約2~約60psig)の範囲であった。全モノマー重量は、約90kgであった。

【0097】逐次重合の完了後に、Vikoflex<sup>TM</sup> 7170(エポキシ化大豆油から成るカップリング剤であり、Viking Chemical Companyから入手できる)を反応器に装入した。カップリング反応完了後に、0.1phmの二酸化炭素および0.2phmの水の添加によって反応を停止させた。0.25phmのIrganox<sup>TM</sup> 1076(Ciba-Geigyから商用として入手できるヒンダードフェノール)および1.0phmのトリス(ノニルフェニル)ホスファイト(GE Specialty ChemicalsからTNPPとして入手できる)の混合物を反応混合物に添加することによってブロックコポリマーを安定化させた。各安定剤はシクロヘキサン中に別個に溶解させ、次いで溶液を一緒に混合した。0.25phmのヒンダードフェノールおよび1phmの有機ホスファイトになるのに十分な混合物を反応器に添加した。実験1および2において、粘着防止剤としてマイクロクリスタリンワックス(BE square<sup>TM</sup> 195)も添加した。

【0098】混合物を、Luwa filmtrudenに155°Cおよび約2分間の滞留時間で通過させることによって実質的に全部の残留稀釈剤を除去した。得られたポリマーは、約3~4分間の滞留時間、約155°Cで脱巻押出機においてストランド化およびペレット化した。

【0099】

【表14】

表 14  
発明実験-第一態様

	実験 1	実験 2
<u>工程 1</u>		
シクロヘキサン, phm	168.9	168.9
テトラヒドロフラン, phm	0.04	0.3
n-ブチルリチウム		
開始剤, phm	0.034	0.033
スチレン, phm	40	40
シクロヘキサン, phm	1.7	1.7
ピーク重合温度, °C	91.6	94.6
ピーク重合圧力, kg/cm <sup>2</sup> (psi)	2.67(38.0)	2.51(35.8)
重合時間, 分	4	3
<u>工程 2</u>		
n-ブチルリチウム		
開始剤, phm	0.030	0.022
スチレン, phm	20	20
シクロヘキサン, phm	1.7	1.7
ピーク重合温度, °C	89.8	90.1
ピーク重合圧力, kg/cm <sup>2</sup> (psi)	2.56(36.4)	2.60(37.0)
重合時間, 分	4	3
<u>工程 3</u>		
n-ブチルリチウム		
開始剤, phm	0.040	0.040
スチレン, phm	10	10
シクロヘキサン, phm	1.7	1.7
ピーク重合温度, °C	83.8	84.6
ピーク重合圧力, kg/cm <sup>2</sup> (psi)	2.59(36.8)	2.64(37.5)
重合時間, 分	3	2
<u>工程 4</u>		
ブタジエン, phm	15	15
スチレン, phm	15	15
シクロヘキサン, phm	2.2	2.2
ピーク重合温度, °C	111.0	111.0
ピーク重合圧力, kg/cm <sup>2</sup> (psi)	2.92(55.8)	2.84(54.7)
重合時間, 分	8	6

【0100】

【表15】

表 14 (続き)  
発明実験-第一態様

	実験 1	実験 2
<u>ポリマー分析</u>		
<u>(カップリング前)</u>		
(GPC 域組成物) *		
ピーク 1	139.3	151.0
ピーク 2	58.9	72.6
ピーク 3	37.0	44.6
<u>工程 5 (カップリング)</u>		
Vikoflex 7170, phm	0.27	0.25
シクロヘキサン, phm	0.6	0.6
温度, °C	99.3	98.4
圧力 kg/cm <sup>2</sup> (psi)	3.5(50)	3.55(50.5)
<u>工程 6 (停止)</u>		
水, phm	0.20	0.2
二酸化炭素, phm	0.17	0.17
<u>工程 7 (安定化)</u>		
安定剤混合物, phm	1.25	1.25
粘着防止剤, phm	.18	.18
<u>回収樹脂</u>		
メルトフロー, g/10 分	8.0	8.6

【0101】 a Applied Automation process control  
GPC 中における誘電デテクターの応答である。  
【0102】 ブロックコポリマーの射出成形試験片は表

表 15

射出成形物品の物理的特性  
(第一態様)

特 性	発明ポリマー 1	発明ポリマー 2
メルトフロー, g/10 分	8.0	8.6
張り, %	0.9	0.9
Hunter 背色度, b	-2.42	-4.28
Shore D 硬度	77	75
ノッチ付 Izod 衝撃値, J/n	22.4	24.0
引張強さ		
降伏点, MPa	44.7	42.3
破断点, MPa	28.0	28.6
伸び		
降伏点, %	5.42	5.09
破断点, %	89.8	68.3
曲げ弾性率, MPa	1765	1724

## 【0104】例 II

本例では、本発明の第二態様を例示するために行った4種の発明実験を説明する。ステレン (Sterling chemicals からの) および 1, 3-ブタジエン (Texas El Paso からの) は、活性アルミナ (Kaiser A-201) 上を通過させることによって乾燥させ、次いで n-アブチルリ

チウム開始剤 (Lithium Corporation of Americaからの) を使用して 4-段階工程で共重合および結合させた。

【0105】重合実験は、本質的に無水の反応体および条件を使用してかく拌、ジャケット付ステンレス鋼 7.6 リットル反応器中、窒素下で行った。重合工程の間無

水混合物を連続的にかく拌した。本例における各重合においては、0.04 phmのテトラヒドロフラン(THF)を含有するシクロヘキサン稀釈剤を、反応器にモノマーを装入する前に約50°Cに予熱した。n-ブチルリチウムは、シクロヘキサン中の2重量%溶液として装入した。ブタジエンおよびスチレンの両者を装入する重合工程では、これらを混合物として同時に装入した。

【0106】カップリング工程において、使用したVikoflex<sup>TM</sup> 7170カップリング剤は、Viking chemical Companyから商用として入手できるエポキシ化植物油であった。停止工程においては、圧力容器からの二酸化炭素を反応器に約0.4 phm二酸化炭素が供給されるよう放出した。水もポリマー鎖からリチウム残基を分離させるため開始剤の化学量論量よりわずかに過剰量で添加した。

【0107】安定化工程において添加した酸化防止剤混合物は、Irganox<sup>TM</sup> 1076としてCiba-Geigyから商用で入手できるヒンダードフェノール【オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートおよびGE Specialty chemicalsからTNPPとして入手できる有機ホスファイト(トリスノニルフェニル)ホスファイトであった。各安定剤はシクロヘキサン中に別個に溶解させ、一緒に混合した。0.25 phmのヒンダードフェノールおよび1 phmの有機ホスファイトが得られるのに十分な混合物を反応器に添加した。4回の全実験において、粘着防止剤としてマイクロクリスタリンワックス(BE Square<sup>TM</sup> 195)も添加した。

【0108】モノマー、開始剤または添加剤の各添加後に、供給ラインを約3~20 phmのシクロヘキサン溶剤で洗浄し、かつ、窒素バージを使用して清掃した。

【0109】安定化工程に統いて、各コポリマー溶液を178~180°Cでフラッシュして稀釈剤の一部を除去

した。真空炉中において90°Cで1時間乾燥させることによって残留溶剤の実質的全部を除去した。得られたポリマーを造粒機中において細断して小片にし、次いでさらに1時間真空炉中において乾燥させた。

【0110】4回の実験の各々(3, 4, 5および6)において、合計1500 gのモノマー(ブタジエンおよびスチレン)を使用した。シクロヘキサン稀釈剤の全量(3130 g)の約76重量%を最初に装入した。残余のシクロヘキサンは、引続く工程において添加された種々の反応体用の稀釈剤またはフラッシュ用として実験の間添加した。これらの4回の重合において、装入された全モノマーの重量比は、85:15のスチレン/ブタジエンであった。

【0111】実験の装入物および結果を表16に要約する。テーパーブタジエン/スチレンブロックは、ブタジエンおよびスチレンモノマーの両者の装入によって工程3において形成された。使用した装入順序は、i、S1、i、S2、B1/S3、カップリング剤であった。S1、S2、B1/S3順序に相応するモノマー比は、40、20、15/15、10であった。各5回の実験の最初の2工程において使用した開始剤の重量比は1:1と一定に保持した。

【0112】実験3, 4, 5および6からの脱蔵コポリマーは、発明コポリマー3, 4, 5および6であり、それぞれ、5.0 g/10分、9.4 g/10分、9.4 g/19分および7.4 g/10分のメルトフローを有した。メルトフローの相異は、各4回の実験において使用した開始剤量の相異によるものであった。

【0113】ブロックコポリマーの射出成形試料は、例IIIの後の表18に示された特性を示した。

【0114】

【表17】

表 16  
発明実験-第二態様

	実験 3	実験 4	実験 5	実験 6
<u>工程 1</u>				
シクロヘキサン, phm	157	157	157	157
テトラヒドロフラン, phm	0.04	0.30	0.50	1.0
n-ブチルリチウム開始剤, phm	0.03	0.03	0.03	0.03
シクロヘキサン, phm	4.6	4.6	4.6	4.6
ステレン, phm	40	40	40	40
シクロヘキサン, phm	4.6	4.6	4.6	4.6
ピーク重合温度, °C	80.5	89.4	92.1	83.6
ピーク重合圧力, kg/cm²(psi)	1.55(22)	2.04(29)	2.46(35)	1.97(28)
重合時間, 分	12	12	12	12
<u>工程 2</u>				
n-ブチルリチウム開始剤, phm	0.06	0.055	0.05	0.04
シクロヘキサン, phm	4.6			
ステレン, phm	20	20	20	20
シクロヘキサン, phm	4.6	4.6	4.6	4.6
ピーク重合温度, °C	81.3	84.8	88.3	86.7
ピーク重合圧力, kg/cm²(psi)	2.11(30)	2.40(34)	1.97(28)	2.60(37)
重合時間, 分	11	11	11	11
<u>工程 3</u>				
ステレン, phm	15	15	15	15
ブタジエン, phm	15	15	15	15
シクロヘキサン, phm	4.6	4.6	4.6	4.6
ピーク重合温度, °C	107.2	109.9	115.4	114.5
ピーク重合圧力, kg/cm²(psi)	4.50(84)	2.88(41)	3.30(47)	4.36(62)
重合時間, 分	18	16	16	16

【0115】

【表 18】

表 16 (続き)

	実験 3	実験 4	実験 5	実験 6
<u>工程 4</u>				
ステレン, phm	10	10	10	10
シクロヘキサン, phm	4.6	4.6	4.6	4.6
ピーク重合温度, °C	87.9	89.8	93.3	93.3
ピーク重合圧力, kg/cm²(psi)	4.78(68)	4.78(68)	2.60(37)	4.99(71)
重合時間, 分	12	12	12	12
<u>工程 5 (カップリング)</u>				
Vikoflex™ 7170, phm	0.24	0.22	0.20	0.18
シクロヘキサン, phm	4.6	4.6	4.6	4.6
温度, °C	90	92	86	95
圧力, kg/cm²(psi)	6.12(87)	6.75(96)	4.49(63)	6.82(97)
<u>工程 6 (停止)</u>				
水, phm	0.2	0.2	0.2	0.2
二酸化炭素, phm	0.4	0.4	0.4	0.4
温度, °C	88	100	107	121
圧力, kg/cm²(psi)	5.76(82)	4.01(57)	4.92(70)	6.04(86)
<u>工程 7 (安定化)</u>				
安定剤混合物, phm	1.25	1.25	1.25	1.25
粘着防止剤, phm	0.3	0.3	0.3	0.3
<u>回収樹脂</u>				
メルトフロー, g/10 分	5.0	9.4	9.4	7.4

【0116】例 111

2回の追加の重合実験(7および8)を、大量のモノマーの使用の例示として本発明の第二態様によって行った。表17に示した装入順序を除いて例1の方法を行った。この場合にも、装入したステレン対ブタジエンの重量比は8.5:1.5であった。試料はi、S1、i、S2、B1/S3、S4添加順序、次いでカップリングによって製造し、3.5、2.0、1.5/1.5、1.5のモノ

マー比を使用した。

【0117】本例においては、2回の実験の第1工程で0.032 phm(実験7)の開始剤および0.031 phmの開始剤(実験8)を装入した。第2工程において装入した開始剤量は、0.075 phm(実験7)および0.064 phm(実験8)であり、第1工程の開始剤の量対第2工程の開始剤の量の比は1:2.3(実験7)から1:2.1(実験8)の範囲であった。

【0118】実験7および8からのコポリマーは、脱蔵して発明コポリマー7および8を形成し、これらはそれぞれ、8.1g/10分および8.2g/10分のメルトフローを有した。発明コポリマー7および8の射出成

形試験片は、表18に示す特性を示した。

【0119】

【表19】

表 17  
発明実験-第二態様

成 分*	実験7	実験8
<u>工程1</u>		
シクロヘキサン, phm	168.9	168.9
テトラヒドロフラン, phm	0.04	0.3
n-ブチルリチウム		
開始剤, phm	0.032	0.031
スチレン, phm	35	35
重合時間, 分	4	2
ピーク重合温度, °C	84.9	89.6
ピーク重合圧力, kg/cm <sup>2</sup> (psi)	2.47(35.1)	2.56(36.4)
<u>工程2</u>		
n-ブチルリチウム		
開始剤, phm	0.075	0.064
スチレン, phm	20	20
重合時間, 分	3	3
ピーク重合温度, °C	86.8	86.7
<u>工程3</u>		
ブタジエン, phm	15	15
スチレン, phm	15	15
重合時間, 分	8	6
ピーク重合温度, °C	105.2	107.8
<u>工程4</u>		
スチレン, phm	15	15
重合時間, 分	3	3
ピーク重合温度, °C	88.0	88.9
<u>工程5 (カップリング)</u>		
Vikoflex 7170, phm	0.28	0.25
温度, °C	77.4	74.5
<u>工程6 (停止)</u>		
水, phm	0.2	0.2
二酸化炭素, phm	0.17	0.17

【0120】

【表20】

表 17(続き)  
発明実験-第二態様

成 分*	実験7	実験8
<u>工程7 (安定化)</u>		
安定剤混合物, phm	1.25	1.25
BB Square wax	0.18	0.18
<u>回収樹脂</u>		
メルトフロー, g/10分	8.1	8.2

【0121】a. モノマー、開始剤または添加剤の各添加後に、供給ラインを約5~20phmのシクロヘキサン稀釈剤で洗浄し、かつ、窒素で清掃した。

【0122】

【表21】

表 18

発明ポリマーから製造された射出形成物品の物理的特性  
(第二態様)

特性	発明ポリマー3	発明ポリマー4	発明ポリマー5	発明ポリマー6	発明ポリマー7	発明ポリマー8
メルトフロー, g/10分	5.0	9.4	9.4	7.4	8.1	8.2
収率, %	1.0	0.7	1.1	1.4	1.0	0.9
Hunter 青色度, b	-1.6	-3.1	-2.3	-2.1	-1.45	-1.63
Shore D 硬度	77	77	76	75	78	78
ノッチ付 Izod 衝撃値, J/m	20.3	21.9	21.9	21.9	21.6	23.0
引張強さ						
降伏点, MPa	43.4	39.1	38.5	33.5	39.0	37.5
破断点, MPa	30.3	24.1	24.9	22.9	26.4	25.9
伸び						
降伏点, %	5.95	6.21	5.73	5.47	4.8	5.01
破断点, %	163	116	96	116	76.5	98.7
曲げ弾性率, MPa	1565	1393	1407	1241	1692	1565

## 【0123】例 IV

本発明の第三態様を例示するために重合を行った。この実験(9)は、表19に示す順序および装入モノマーを使用したのを除いて例1の方法によって行った。装入したスチレン対ブタジエンの重量比は、85:15であった。

【0124】実験9からの結合させ、脱蔵したコポリマーは、テーパーブロックを有せず、单一の内部ブタジエ

ンブロックを含有し(いずれのカップリング部分に無関係に)、かつ、結合ポリマー種の各々の各伸長したアーム上に末端スチレンブロックを有していた。

【0125】実験9からのコポリマーは脱蔵して、10.2g/10分のメルトフローを有する発明コポリマー9を形成した。

【0126】

【表22】

表 19  
発明実験-第三態様

実験 9	
工程 1	
シクロヘキサン, phm	168.9
テトラヒドロフラン, phm	0.04
n-ブチルリチウム 開始剤, phm	0.032
スチレン, phm	40
シクロヘキサン, phm	1.7
ピーク重合温度, °C	90.0
ピーク重合圧力, kg/cm <sup>2</sup> (psi)	2.58(36.7)
重合時間, 分	5
工程 2	
n-ブチルリチウム 開始剤, phm	0.034
スチレン, phm	20
シクロヘキサン, phm	1.7
ピーク重合温度, °C	87.7
ピーク重合圧力, kg/cm <sup>2</sup> (psi)	2.42(34.4)
重合時間, 分	4
工程 3	
n-ブチルリチウム 開始剤, phm	0.100
スチレン, phm	10
シクロヘキサン, phm	1.7
ピーク重合温度, °C	85.1
ピーク重合圧力, kg/cm <sup>2</sup> (psi)	(36.7)
重合時間, 分	3
工程 4	
スチレン, phm	15
シクロヘキサン, phm	1.1
ピーク重合温度, °C	87.8
ピーク重合圧力, kg/cm <sup>2</sup> (psi)	2.81(40.0)
重合時間, 分	3

【0127】

【表23】

表 19 (焼き)  
発明実験-第三態様

実験 9	
<u>工程 5</u>	
ブタジエン, phm	0.5
シクロヘキサン, phm	1.1
ピーク重合温度, °C	105.2
ピーク重合圧力, kg/cm <sup>2</sup> (psi)	36.1(51.4)
重合時間, 分	5
<u>ポリマー分析</u>	
(カップリング前)	
(GPC 峰組成物) *	123.6
ピーク 1	43.4
ピーク 2	22.9
ピーク 3	
<u>工程 6 (カップリング)</u>	
Vikoflex 7170, phm	0.43
シクロヘキサン, phm	0.6
温度, °C	8.83(97.2)
圧力 kg/cm <sup>2</sup> (psi)	49.6
<u>工程 7 (停止)</u>	
水, phm	0.2
二酸化炭素, phm	0.17
温度, °C	--
圧力 kg/cm <sup>2</sup> (psi)	--
<u>工程 8 (安定化)</u>	
安定剤混合物, phm	1.25
粘着防止剤, phm	0.18
<u>回収樹脂</u>	
メルトフロー, g/10 分	10.2

【0128】 a. Applied Automation process control 分かった。

GPC中における誘電デテクターの応答。 【0130】

【0129】 実験9の多モードブロックコポリマーの射 【表24】  
出成形試験片を製造し、表20に示す特性を示すことが

表 20

射出成形品の物理的特性  
(第三態様)

特 性	発明ポリマー 9
メルトフロー, g/10 分	10.2
収率, %	0.7
Hunter 青色度, b	-1.75
Shore D 硬度	77
ノッチ付 Izod 衝撃値, J/m	24.0
引張強さ	
降伏点, MPa	47.9
破断点, MPa	48.3
伸び	
降伏点, %	5.33
破断点, %	5.63
曲げ弾性率, MPa	1972

## 【0131】例 V

本発明の第四態様を例示する目的で重合実験を行った。表21に示した順序および装入量を使用したのを除いて例1の方法を使用した。

【0132】実験10の多モードブロックコポリマー(発明コポリマー10と称する)は、2種の逐次的に内部テーパーしているブロックおよび各結合ポリマー種上

に末端スチレンブロックを有していた。このブロックコポリマーは、88:12のスチレン対ブタジエン比および20.0g/10分のメルトフローを有した。

【0133】発明コポリマー10の射出成形試験片は、表22に示す特性を示した。

【0134】

【表25】

表 21  
発明実験-第四態様

実験10	
工程1	
シクロヘキサン, phm	168.9
テトラヒドロフラン, phm	0.04
n-ブチルリチウム 開始剤, phm	0.022
スチレン, phm	40
シクロヘキサン, phm	1.7
ピーク重合温度, °C	84.0
ピーク重合圧力, kg/cm <sup>2</sup> (psi)	2.43(34.6)
重合時間, 分	5
工程2	
n-ブチルリチウム 開始剤, phm	0.020
スチレン, phm	20
シクロヘキサン, phm	1.7
ピーク重合温度, °C	86.5
ピーク重合圧力, kg/cm <sup>2</sup> (psi)	5.90(83.9)
重合時間, 分	3
工程3	
n-ブチルリチウム 開始剤, phm	0.100
スチレン, phm	16
シクロヘキサン, phm	1.7
ピーク重合温度, °C	87.2
ピーク重合圧力, kg/cm <sup>2</sup> (psi)	2.61(37.1)
重合時間, 分	3
工程4	
ブタジエン, phm	5
スチレン, phm	5
シクロヘキサン, phm	2.2
ピーク重合温度, °C	81.2
ピーク重合圧力, kg/cm <sup>2</sup> (psi)	2.68(38.1)
重合時間, 分	9

【0135】

【表26】

表 21 (続き)  
発明実験 - 第四態様

実験10	
<u>工程5</u>	
ブタジエン, phm	7
スチレン, phm	7
シクロヘキサン, phm	2.2
ピーク重合温度, °C	87.3
ピーク重合圧力, kg/cm <sup>2</sup> (psi)	3.08(43.8)
重合時間, 分	7
<u>ポリマー分析</u>	
(カップリング前)	
(GPC 域組成物) *	
ピーク 1	187.3
ピーク 2	36.1
<u>工程6 (カップリング)</u>	
Vlkoflex 7170, phm	0.41
シクロヘキサン, phm	0.6
温度, °C	74.5
圧力 kg/cm <sup>2</sup> (psi)	2.93(41.7)
<u>工程7 (停止)</u>	
水, phm	0.2
二酸化炭素, phm	0.17
温度, °C	--
圧力 kg/cm <sup>2</sup> (psi)	--
<u>工程8 (安定化)</u>	
安定剤混合物, phm	1.25
粘着防止剤, phm	0.18
<u>回収樹脂</u>	
メルトフロー, g/10 分	20.0

【0136】 a. Applied Automation process control

GPC中における誘電デテクターの応答。

【0137】

【表27】

表 22

射出成形物品の物理的特性  
(第四態様)

特 性	発明コポリマー10
メルトフロー, g/10 分	20.0
収率, %	0.8
Hunter 青色度, b	-1.7
Shore D 硬度	80
ノッチ付 Izod 衝撃値, J/m	20.8
引張強さ	
降伏点, MPa	50.4
破断点, MPa	31.5
伸び	
降伏点, %	8.37
破断点, %	15.71
曲げ弾性率, MPa	1800

【0138】例 VI

発明ポリマーとの比較用のブレンドに使用するため3

種の追加のポリマーを製造した。重合実験11、12および13は、スチレン対ブタジエンの重量比が75:2

5で行ったのを除いで例11の方法によって行い、かつ、試料はi、S1、i、S2、B1/S3添加順序に続いてカップリングによって製造し：40、10、25/25のモノマー比を使用した。実験の装入物および【0139】結果を表23に示す。本例の3種の実験の各々において、第1工程において0.03phmの開始剤を使用した。第二工程において装入した開始剤は、0.08phm(実験11)から0.095phm(実験13)まで変化させ、開始剂量の第1工程対第2工程

比は1:2.7(実験11)から1:3.2(実験13)の範囲であった。

【0140】実験11、12および13かのコポリマーを脱蔵して比較コポリマーを形成し、これらはそれぞれ5.0g/10分、5.4g/10分および7.1g/10分のメルトフローを有した。

【0141】

【表28】

表23  
比較実験

成 分*	実験11	実験12	実験13
<u>工程1</u>			
シクロヘキサン, phm	145	145	145
テトラヒドロフラン, phm	0.04	0.04	0.04
n-ブチルリチウム	0.03	0.03	0.03
開始剤, phm			
スチレン, phm	40	40	40
重合時間, 分	12	12	12
ピーク重合温度, °C	77	79	76
<u>工程2</u>			
n-ブチルリチウム	0.08	0.085	0.095
開始剤, phm			
スチレン, phm	10	10	10
重合時間, 分	12	12	12
ピーク重合温度, °C	64	71	65
<u>工程3</u>			
ブタジエン, phm	25	25	25
スチレン, phm	25	25	25
重合時間, 分	16	16	16
ピーク重合温度, °C	117	121	111
<u>工程4(カップリング)</u>			
Vikoflex 7170, phm	0.4	0.4	0.4
時間, 分	16	16	16
温度, °C	88	87	89
<u>工程5(停止)</u>			
水, phm	0.2	0.2	0.2
二酸化炭素, phm	0.4	0.4	0.4
時間, 分	25	25	25
温度, °C	82	82	84

【0142】

【表29】

表 23(続き)  
比較実験

成 分 <sup>a</sup>	実験11	実験12	実験13
<u>工程6(安定化)</u>			
安定剤混合物, phm	1.25	1.25	1.25
BE Square max	0.15	0.15	0.15
時間, 分	5	5	5
<u>回収樹脂</u>			
メルトフロー, g/10分	5.0	5.4	7.1
Mw/Mn, 1000	181/114	177/111	138/93
不均質指数	1.6	1.6	1.69

【0143】a. モノマー、開始剤または添加剤の各装入後に、供給ラインを約5~20phmのシクロヘキサンで洗浄し、かつ、窒素で清掃した。

【0144】例 VII

比較ポリマーとポリスチレンとのブレンドの物理的特性と発明コポリマーの物理的特性の比較を行うために2種の追加の比較ポリマー(14および15)を使用した。

【0145】比較ポリマー14は、8.4g/10分のメルトフローを有する樹脂状スチレン-ブタジエンコポリマーであった。ポリマー14は多重開始剤およびモノマー装入物(S, i, i, S, B, i, S, B)によって多モードであり、かつ、エポキシ化植物油カップリング剤で結合させた。ポリマー14は、公称として75wt%のスチレンおよび25wt%のブタジエンを含有し、スチレン/ブタジエンテーパーブロックを有しないものであった。比較ポリマー14は、本発明の第三態様と同様であるが、但し、比較ポリマー14は第三態様における開始剤およびモノビニルアレンモノマーの代りにブタジエン装入物を有し、従って第三態様は比較ポリマー14が有するより共役ジエン含量に関するモノビニルアレン含量が比例的に高い点が異なる。ポリマー14はポリスチレンとの50:50重量ブレンドで形成され、従って青色度が高く、中程度の物理的特性を有した。

【0146】比較ポリマー15は、テーパーブロック断片を有しないスチレン-ブタジエンコポリマーであった。ポリマー15は、公称75wt%のスチレンおよび25wt%のブタジエンを含有し、かつ、8.8g/10分のメルトフローを有した。これは多重開始剤およびモノマー装入物(S, i, i, S, B)からの多モード分子量を有し、そしてエポキシ化植物油カップリング剤で結合されていた。比較ポリマー15は、第三態様と同じであったが、但し、第三態様が次の共役ジエン装入に先行する2種の追加の装入物、すなわちモノビニルアレンモノマーおよび開始剤、続くモノビニルアレンモノマー装入物を使用して製造されており、かつ、第三態様が比較ポリマー15より比例的にはるかに大量のモノ

ビニルアレン含量を含有できる点が異っていた。ポリマー15はスチレン50:50重量ブレンドで形成されており、低青色度および中程度の衝撃性を有していた。

【0147】例 VIII

例I~Vの発明コポリマー中におけるモノビニルアレン含量の全量に等しいスチレンの全量を含有する比較コポリマーのブレンドの特性を例示するために、Novacor TM555汎用ポリスチレンを使用して例VI~VIIから比較ポリマーの一連のブレンドを製造した。

【0148】このブレンドは表に示されているような50:50または60:40のスチレン対ブタジエン重量比であり、反応器中で100°Cで1時間かく押しながらシクロヘキサン中の溶液混合によって製造した。各溶液をフラッシュして溶剤を除去し、かつ、ポリマーを乾燥させ、造粒機中において細断し、再び乾燥させた。乾燥ポリマーはロールミル上で処理し再び細断した後に、それぞれ210°C、210°C、220°Cおよび210°Cの帯域1、2、3およびノズルを有するArburgモデル90射出成形機上で射出成形して特性試験用試料を製作した。

【0149】参照に便利なように、ブレンドは相応するポリマー番号で表示してある。例えば、比較ポリマー11とポリスチレンとから製造したブレンドは比較ブレンド11である。

【0150】比較ブレンドから製造した物品の試験結果を表24に示す。比較ポリマー11~15のブレンドから製作した試験試料は、発明ポリマーの試料より有意に高い疊りおよび青色度並びに有意に低いノッチ付Izod衝撃強さを示した。このように発明ポリマーは、大部分の用途範囲においてブレンドよりすぐれている。態様1および2からの発明ポリマーは、ブレンドポリマーより有意に高い破断点引張伸びを示すことは延性の大きい証拠である。一般に、ブレンドと発明ポリマーとの他の性質は同じである。

【0151】

【表30】

表 24

## 比較ポリマーとスチレンとのブレンドから製作した試験試料の物理的特性

特性	比較ブレンド11	比較ブレンド12	比較ブレンド13	比較ブレンド14	比較ブレンド15
ブレンド比 S-B:PS <sup>a</sup>	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50
ブレンドのメルトフロー, g/10分	30.2	10.7	12.8	16.8	17.5
収率, %	8.1	3.4	4.2	4.3	2.7
Hueber 青色度, b	-16.2	-16.9	-17.1	-20.3	-18.8
Shore D 硬度	77	77	77	77	79
ノック付 Izod 衝撃値, J/m	14.6	17.1	12.3	12.4	13.9
Vicat, °C	82.9	92.1	92.0	85.3	89.3
引張強さ					
降伏点, MPa	40.2	44.5	42.5	37.8	42.6
破断点, MPa	27.5	33.7	21.4	28.0	33.4
伸び					
降伏点, %	5.3	6.2	6.2	4.8	4.8
破断点, %	18.2	14.7	13.7	32.0	15.77
曲げ弾性率, MPa	1836	2091	2016	1979	2124

【0152】S-B:PS=スチレン-ブタジエンコポ

リマー:ポリスチレン

【0153】例 IX

1個以上のテーパーブロックを有する比較ポリマーを得るために、表25に示すような順序および装入量を使用したのを除いて例IIに記載の方法によって3種の追加の重合実験(16、17および18)を行った。テーパーブタジエン/スチレンブロックは、第3および第4工程においてブタジエンおよびスチレンの混合物を装入することによって形成した。モノマー添加順序は、i、S<sub>1</sub>、i、S<sub>2</sub>、B<sub>1</sub>/S<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>/S<sub>4</sub>に次いでカッピングであり；モノマー重量比はそれぞれ、40、10、12.5/12.5、12.5/12.5であった。ポリマーは、75%のスチレンおよび25%のブタ

ジエンであった。

【0154】本例における3種の実験の各々において、第1工程における開始剤量対第2工程における量は1:1と一定に保ち、絶対量は0.06phm(実験16)から0.055phm(実験18)と変化させた。

【0155】3種の実験から生成されたコポリマーは、比較コポリマー16、17および18と称し、それぞれ、14.3、6.40および10.8のメルトフローを有した。比較的低いメルトフローは、開始剤量が比較的低いためであると考えられる。発明実験16、17および18の重合を表25に示す。

【0156】

【表31】

表 25  
比較実験

成 分*	実験16	実験17	実験18
<u>工程 1</u>			
シクロヘキサン, phm	145	145	145
テトラヒドロフラン, phm	0.04	0.04	0.04
n-ブチルリチウム	0.06	0.05	0.055
開始剤, phm			
スチレン, phm	40	40	40
重合時間, 分	12	12	12
ピーク重合温度, °C	85	82	84
<u>工程 2</u>			
n-ブチルリチウム	0.06	0.05	0.055
開始剤, phm			
スチレン, phm	10	10	10
重合時間, 分	12	12	12
ピーク重合温度, °C	69	69	70
<u>工程 3</u>			
ブタジエン, phm	12.5	12.5	12.5
スチレン, phm	12.5	12.5	12.5
重合時間, 分	16	16	16
ピーク重合温度, °C	84	83	84
<u>工程 4</u>			
ブタジエン, phm	12.5	12.5	12.5
スチレン, phm	12.5	12.5	12.5
重合時間, 分	16	16	16
ピーク重合温度, °C	96	102	102
<u>工程 5 (カップリング)</u>			
Vikoflex 7170, phm	0.4	0.4	0.4
時間, 分	16	16	16
温度, °C	82	89	89
<u>工程 6 (停止)</u>			
水, phm	0.2	0.2	0.2
二酸化炭素, phm	0.4	0.4	0.4
時間, 分	25	25	25
温度, °C	80	82	82

【0157】

【表 32】

表 25(焼き)  
比較実験

成 分*	実験16	実験17	実験18
<u>工程 1 (安定化)</u>			
安定剤混合物, phm	1.25	1.25	1.25
粘着防止剤, phm	0.15	0.15	0.15
時間, 分	5	5	5
温度, °C	80	n. a.	81
<u>回収樹脂</u>			
メルトフロー, g/10 分	14.3	6.4	10.8
Mw/Mn, 1000	154/104	173/115	147/91
不均質指数	1.48	1.50	1.62

【0158】a. モノマー、開始剤または添加剤の各添加後に、供給ラインを約5~20 phmのシクロヘキサン稀釈剤で洗浄し、かつ、窒素で清掃した。

【0159】例 X

2個のテーパーブロックおよび同じ全スチレン含量を有する発明ポリマーの特性とブレンドから製作した物品の

特性を比較するために、2個のテーパーブロックを有する比較ポリマーとスチレンとの一連のブレンドを製造した。例IXからのコポリマー16、17および18を例VIIに記載したように汎用ポリスチレンと50:50重量混合物としてブレンドして比較ブレンド16、17および18を形成した。試験試料を例VIIIに記載したように

ブレンドから射出成形した。

【0160】結果(表26)には、比較ポリマー16、17および18のブレンドから製造した物品は、同様に2個のテープブロックを有する発明ポリマー10から製造した物品より中程度のIzod衝撃値を有した。本

発明ポリマーのブレンドから製造した物品も、比較ブレンド16、17および18から製造した物品より小さい青色度を有する。

【0161】

【表33】

表26

ポリスチレンとの比較ポリマー・ブレンドの物理的特性\*

特性	比較ブレンド16	比較ブレンド17	比較ブレンド18	比較ブレンド14
ブレンドのメルトフロー、g/10分	14.8	12.0	14.8	16.8
収率、%	4.1	4.0	5.1	4.3
Hunter 青色度、b	-17.9	-18.5	-17.9	-20.3
Shore D 硬度	76	77	76	77
ノッチ付 Izod 衝撃値、J/m	14.9	17.1	19.2	12.3
Vicat, 軟化温度、°C	89.3	90.5	90.5	85.3
引張強さ				
降伏点、MPa	43.2	43.9	42.5	37.8
破断点、MPa	28.6	28.7	28.7	28.0
伸び				
降伏点、%	6.4	6.5	6.5	4.8
破断点、%	17.9	16.7	13.6	32.0
曲げ弾性率、MPa	1988	1949	1986	1979

【0162】a 50:50スチレン-ブタジエンコポリマー:ポリスチレン

【0163】例 XI

本質的に無水の反応体および条件を使用し、かく拌、378.5リットル(100gai)の炭素鋼反応器中ににおいて重合実験を行った。

【0164】窒素下で逐次重合を行った。約158kgのシクロヘキサン溶媒(175phm)を反応器に装入した。反応体は表27に示された順序および量で反応器に装入した。各装入後に配管を0.5kgのシクロヘキサンでフラッシュした。重合は、各モノマーまたはモノマー混合物装入後完了するまで続けた。重合温度は約38°~約110°Cの範囲であり、圧力は約0.14~約4.22kg/cm<sup>2</sup>ケージ(約2~約60psi)の範囲であった。全モノマー重量は、約90kgであった。

【0165】逐次重合の完了後に、Vikoflex 7170(Viking Chemical CO.によって販売されているエポキシ化大豆油を含有するカップリング剤)を反応器に装入した。カップリング反応完了後にCO<sub>2</sub>および0.2phmの水を添加することによって反応を停止させた。ブロックコポリマーに0.25phmのIrganox 1076および1.0phmのトリス(ノニルフェニル)ホスファイトを反応混合物に添加することによって安定化させた。

【0166】ブロックコポリマーおよびブレンドは、ASTM D-1238条件Gによって測定して5g/10分~15g/10分の範囲内のメルトフローを示した。ブロックコポリマーおよびブレンドは、ASTM D-256によって測定して0.3ft#/in以上のIzod衝撃強さを示した。青色度、刺戟値“b”は青色および黄色の尺度であり、厚さ0.38cm(0.15in)および直径6.35cm(2.5in)の3枚の射出成形[177°C(350°F)/30ton/2分]樹脂デスクを使用し、Hunter Lab Color Difference Meter 25DMで測定した。測定は黒色背景に対して行った。正の数は黄色を表わし、負の数は青色を表わす。

【0167】表27において使用した用語は次のように定義する:

Sはphmで示したスチレンモノマーである

iはphmで示したn-ブチルリチウム開始剤である

Bはphmで示したブタジエンである

CAはphmで示したエポキシ化大豆油である

Tはphmで示したテトラヒドロフランである

ブレンドは60重量%のブロックコポリマー(75S/25B)および40重量%のポリスチレンである。

【0168】

【表34】

表 27

実験	青色度
<u>88重量%のSを含有するブロックコポリマー</u>	
101 0.04T, 40S, 0.03i, 0.02i, 20S, 5B/5S, 0.10i, 16S, 7B/7S, 0.41CA	-1.7
<u>85重量%のSを含有するブロックコポリマー</u>	
102 0.04T, 40S, 0.03i, 0.03i, 20S, 0.10i, 10S, 15S, 15B, 0.43CA	-1.8
103 0.04T, 40S, 0.03i, 0.03i, 20S, 0.10i, 10S, 15B/15S, 0.43CA	-2.4
104 0.3T, 40S, 0.03i, 0.02i, 20S, 0.04i, 10S, 15B/15S, 0.43CA	-4.3
<u>70重量%のSを含有するブロックコポリマー</u>	
105 0.04T, 37S, i. i. 19S, 9B, i, 14S, 21B, 0.41CA	-13.3
<u>85重量%のSを含有するブロックコポリマー</u>	
106 ブロックコポリマー/ポリスチレンブレンド	-11.7
107 ブロックコポリマー/ポリスチレンブレンド	-10.5
108 ブロックコポリマー/ポリスチレンブレンド	-15.6

【0169】表27の結果は、70重量%のスチレンを含有する同様なブロックコポリマーまたは85重量%のスチレンを含有するブロックコポリマー/ポリスチレンブレンドに比較して実験101~104の発明ポリマーの青色度が低いことを証明している。コポリマー/ポリスチレンブレンド、実験106~108においてはスチレンモノマーの臭気が観測された。実験101~105では観測されなかった。

#### 【0170】例 XII

3回の開始剤装入、3回のスチレン装入および少なくとも1回のブタジエンの装入、このうち少なくとも2回のスチレン装入をブタジエン装入に先行させる装入方法を使用して逐次溶液重合によって共役ジエン/モノビニルアーレーンブロックコポリマー1および2を製造した。各モノマー装入後に温度は約110°Cの最高値に達し、そして重合は実質的に完結するまで続けた。逐次重合が完了後に、反応器にVikoflex 7170 (Viking Chemical Co. から販売されているエポキシ化大豆油を含有するカップリング剤である)を添加した。添加順序および各装入物の相対量を下記に示す。Sはスチレンであり、Bはブタジエンであり、iはn-ブチルリチウム開始剤であり、そしてCAはカップリング剤である。

【0171】ブロックコポリマー2およびNovacor Plastic Divisionから入手できるPolystyrene 555をブレンドしてポリマーブレンド3を形成した。

1. 85重量%のSを含有するブロックコポリマー40S, i, i, 15S, 5B/5S, i, 10S, 10B/15S, CA
2. 75重量%のSを含有するブロックコポリマー40S, i, i, 20S, 7.5B, i, 15S, 17.5B, CA
3. 最終ブレンド中に85重量%のSを含有するブロッ

#### クコポリマー

#### 60重量%のブロックコポリマー2

#### 40重量%のポリスチレン

【0173】各々最終組成物中に85重量%のスチレンを含有するブロックコポリマー1およびポリマーブレンド3を、ガスクロマトグラフィーを使用して遊離スチレンモノマーおよび他の残留有機化合物について試験した。この結果を下記の表に示す。表28において、ppmは百万当りの部数である。

#### 【0174】

#### 【表35】

表 28

	ブロックコポリマー1	ポリマーブレンド3
トルエン	1 ppm	2 ppm
ビニルシクロヘキセン	3 ppm	1 ppm
エチルベンゼン	0 ppm	1 ppm
イソプロピルベンゼン	0 ppm	1 ppm
n-プロピルベンゼン	0 ppm	0 ppm
スチレンモノマー	0 ppm	128 ppm

【0175】表28のデータは、85%のスチレンを含有するポリマーブレンド3においては128 ppmの遊離スチレンモノマーが存在するに比較して同様に85%のスチレンを含有するブロックコポリマー1では遊離スチレンモノマーが検出されないことを明瞭に証明している。この結果は、例XIIにおける観察と一致する。

【0176】本発明のポリマーおよび方法を例示の目的で詳細に説明したが、本発明のポリマーおよび方法がこれらによって限定されるものと解釈すべきではない。本発明は、発明の精神および範囲内の全ての変更および改

良態様を網羅する積りである。

---

フロントページの続き

(72) 発明者 ジョージ エイ. モックジゲムバ  
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスピ  
ル, エスイー クレストランド ドライブ  
824

(72) 発明者 ラリー エル. ナッシュ  
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスピ  
ル, マーティン ブレース 6024

(72) 発明者 クレイグ ディー. ディポーター  
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスピ  
ル, ルーラル ルート 2, ポックス  
2595

(72) 発明者 ナサン イー. ステイシー  
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスピ  
ル, フィルソン フーム ロード 5101

(72) 発明者 ラルフ シー. ファーラー  
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスピ  
ル, ロンドン レーン 2352

(72) 発明者 チャールズ エム. セルマン  
アメリカ合衆国オ克拉ホマ州バートルスピ  
ル, パーソンズ ドライブ 5120